

К ХИМИИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

И. П. ОНУФРИЕНОК, М. Э. ЭФЕНДИ

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Отделение титана от тантала и ниобия

Титан является одним из самых обычных и постоянных спутников тантала и ниобия в их природных соединениях. Поэтому химику-аналитику при исследовании минерального сырья, содержащего тантал и ниобий, всегда приходится иметь дело с отделением титана от тантала и ниобия. Существовавшие методы отделения титана от тантала и ниобия были или весьма трудоемки, или не давали надежного отделения. Наиболее заслуживали внимания и были употребительными следующие методы.

1. Метод Ditrich и Freund [1].

Отделение основано на растворимости титановой кислоты в салициловой кислоте. Отделение производится при кипячении свежесоздаденных кислот с избытком салициловой кислоты. Кипячение ведется с обратным холодильником в течение 3—4 часов.

2. Метод Shoeller или пиросульфатно-таннинный метод отделения небольших количеств тантала и ниобия от титана путем выщелачивания пиросульфатного сплава смесью, состоящей из 1 г таннина и 5 мл крепкой серной кислоты в 100 мл раствора; земельные кислоты при этом остаются в нерастворимом остатке [2].

3. Щавелевосалициловый метод Shocller и Jahn [3], основанный на том, что титан дает растворимое комплексное соединение с солями салициловой кислоты; тантал и ниобий при этом переходят в осадок.

4. Видоизменением пиросульфатно-таннинного метода является метод, предложенный Быковой В. С., в котором выщелачивание пиросульфатного сплава производится солянокислотаннинной смесью [4].

При сравнении этих методов оказалось, что ни один из них не дает полного отделения титана от тантала и ниобия и для полной очистки земельных кислот от титана приходится проводить неоднократные сплавления с пиросульфатом калия и вновь производить отделения. Последний из перечисленных методов является менее трудоемким, но и при применении его малые количества титана отделяются весьма трудно от больших количеств земельных кислот. Поэтому решено было заняться изучением растворимости танниновых соединений титана, тем более, что к этому понуждали успехи, достигнутые нами при изучении растворимости танниновых соединений

тантала и ниобия, приведшие к разработке нового метода отделения тантала от ниобия [5].

Для экспериментирования были приготовлены стандартные исходные растворы, содержащие по 1 мг в 1 мл TiO_2 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , отдельно для каждого из окислов в объеме по 0,5 литра. Готовились стандартные растворы путем сплавления навесок соответствующих окисей в платиновом или кварцевом тигле с 6—10-кратным по весу количеством пиросульфата калия, выщелачивания полученного плава в насыщенном растворе щавелевокислого аммония, перевода полученных растворов в 0,5 литровые колбы и разбавления до метки раствором 0,1 N щавелевой кислоты. Полученные, таким образом, растворы довольно стойки, признаки гидролиза этих растворов появлялись не ранее чем через 6 месяцев, наиболее стойким был стандартный раствор Nb_2O_5 , который не имел признаков гидролиза спустя 12 месяцев.

Танниновые соединения титана, тантала и ниобия, а также их смесей, имевших различное количественное отношение TiO_2 к земельным кислотам, готовились в условиях выделения танниновых соединений тантала и ниобия следующим образом.

1. Отбирался определенный объем стандартного раствора или составлялась смесь из определенных объемов различных стандартных растворов.

2. К отобранной смеси добавлялся равный объем насыщенного на холоду раствора хлорида аммония и 2,5-проц. свежеприготовленный раствор таннина из расчета 1 мл на 1 мг взятых окисей.

3. Полученный раствор нагревался до кипения и постепенно нейтрализовался концентрированным аммиаком по каплям при помешивании до щелочной реакции по конго-рот и кислой по лакмусу, после чего раствор выдерживался при кипячении не более 5 минут, а далее 30 минут на кипящей водяной бане.

4. Осадок таннинового соединения отфильтровывался еще из горячего раствора через фильтр в красной обложке, промывался горячим 2-проц. раствором хлорида аммония до исчезновения реакции оксалат-иона (проба с раствором CaCl_2).

Для ускорения промывки осадок смывался с фильтра промывной жидкостью обратно в стакан, а затем снова фильтровался и промывался. Промытый, таким образом, осадок таннинового соединения подвергался испытанию на растворимость.

Растворимость таннинового соединения титана испытывалась нами: в 0,1N, 0,5N и 1 N щавелевой кислоте; в 0,1 N, 0,5 N, 1 N и 3 N соляной кислоте; в 0,1 N, 0,5 N, 1 N и 3 N серной кислоте.

Для испытания на растворимость осадок таннинового соединения титана смывался с фильтра в стакан (возможно чище), где велось осаждение той кислотой, в которой исследовалась растворимость, объем в стакане доводился раствором этой же кислоты приблизительно до 50 мл. Раствор с осадком нагревался при помешивании, кипятился в течение 5 минут и отфильтровывался через тот же фильтр. На фильтре осадок промывался горячим раствором той же кислоты 3—4 раза, затем 2—3 раза горячим 2-проц. раствором хлорида аммония.

Промытый нерастворимый остаток сжигался вместе с фильтром во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливался до постоянного веса. Растворимость таннинового соединения титана вычислялась как разность между весом взятого количества TiO_2 и полученного в нерастворимом остатке.

Изучение растворимости таннинового соединения титана по вышеуказанному методу показало, что это соединение количественно растворимо во всех испытанных концентрациях щавелевой кислоты, хорошо растворимо в 0,5 N растворах соляной и серной кислот, количественно растворимо в 1 N и 3 N растворах серной и соляной кислот, далеко не полно растворимо в 0,1 N растворах серной и соляной кислот.

В дальнейшем для разработки метода отделения титана от тантала и ниобия нами было использовано свойство таннинового соединения титана растворяться в 1 N соляной кислоте, так как на танниновые соединения тантала и ниобия 1 N соляная кислота не действует даже при длительном кипячении.

Для проверки растворимости таннинового соединения титана в присутствии танниновых соединений тантала и ниобия готовились смеси стандартных растворов с отношениями $\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ta}_2\text{O}_5$ — (8:1:1), (6:2:2), (4:3:3) и (2:4:4). Из этих смесей готовились танниновые соединения и испытывались на растворимость в 1 N соляной кислоте по вышеуказанным методам.

Нерастворимые остатки далее сжигались во взвешенных платиновых или кварцевых тиглях и прокаливались до постоянного веса. Остаток не перешедшего в раствор TiO_2 находился по привесу к сумме взятых Ta_2O_5 и Nb_2O_5 и в дальнейшем проверялся колориметрически.

Для колориметрического определения TiO_2 взвешенный нерастворимый остаток сплавлялся с 6—10-кратным количеством пиросульфата калия, сплав выщелачивался насыщенным на холоду раствором щавелевокислого аммония и далее полученный раствор обрабатывался несколькими каплями 3% перекиси водорода. Сравнение производилось методом колориметрического титрования стандартным раствором TiO_2 .

Максимальный остаток не перешедшего в раствор TiO_2 не превышал 0,0010 г. Минимальный остаток был 0,0002 г.

После колориметрического определения титана растворы обесцвечивались прибавлением по каплям раствора Na_2SO_3 и затем снова шли на выделения из них танниновых соединений. Полученные танниновые соединения еще раз испытывались на растворимость в 1 N соляной кислоте по предыдущему. Нерастворимые остатки были взвешены, и колориметрически вновь в них было определено количество остаточного TiO_2 . Остаток TiO_2 после вторичной обработки танниновых соединений 1 N соляной кислотой ни в одной из смесей не был весом более 0,0002 г.

В дальнейшем после повторного колориметрирования остатков TiO_2 из растворов вновь получались по предыдущему танниновые соединения, которые шли на отделение тантала от ниобия путем обработки этих соединений 6 N серной кислотой¹⁾, при этом остаток TiO_2 уходит в раствор вместе с Nb_2O_5 .

Получаемый в результате такого разделения Ta_2O_5 всегда свободен от TiO_2 .

Выводы

1. Изучена растворимость таннинового соединения титана в щавелевой кислоте 0,1 N, 0,5 N, 1 N и 3 N соляной и серной кислотах.

2. Количественная растворимость таннинового соединения титана в 1 N соляной кислоте использована для разработки эффективного метода отделения титана от тантала и ниобия.

См. статью в этом томе „К вопросу об анализе танталониобатов“

ЛИТЕРАТУРА

1. M. D i t r i c h, S. F r e u n d, Z. anorg. Chem., **56**, 344, 1908.
 2. W. R. S h o e l l e r, Analyst, **641**, 453, 1929.
 3. W. R. S h o e l l e r, C. J a h n. Analyst, **671**, 72, 1932.
 4. Б ы к о в а В. С. Материалы к геохимии Хибинских тундр. Кольская база АН СССР, II, стр. 39, 1936.
 5. Э ф е н д и М. Э., О н у ф р и е н о к И. П. Авторское свидетельство № 12886, 1951.
-